XP-002435576

(C) WPI / Thomson

AN - 1983-06193K [03]

AP - JP19810083886 19810602

PR - JP19810083886 19810602

TI - Water-soluble phthalocyanine dye - having low affinity for cellulose and good fastness to washing, used esp. for textile printing

IW - WATER SOLUBLE PHTHALOCYANINE DYE LOW AFFINITY CELLULOSE FAST WASHING TEXTILE PRINT

IN - KOJIMA M; MIYAMOTO M; YAMADA T; YAMAMURA S

PA - (NIPK) NIPPON KAYAKU KK

PN - JP57198758 A 19821206 DW198303

PD - 1982-12-06

IC - C09B62/51

DC - E23 F06

AB - Water-soluble phthalocyanine dye of formula (I) in the form of its free acid is new. (Pc is (metal-contg.) phthalocyanine residue; A is -OH or -NR1R2; R1, R2 are each H, CH3, C2H5 or C2H4OH; B is -CH2CH2NH-or a gp.(II); R is H, CH3 halogen, R3, R4 are each H, CH3, C2H5, OCH3, halogen or COOH; X is beta-sulphate ethyl, beta-thiosulphate ethyl, beta-phosphate ethyl, beta-chloroethyl or vinyl gp.; Y is H, Cl or so3H; m is 0-2; a is an integer or fraction of 0-3; b is an integer or fraction of 0-2; c is an integer or fraction of 1-4; a+b+c is less than 4; and each of SO3H and SO2(A) of the dye of (I) is bonded to different benzene rings of phthalocyanine at the 3- or 4-position). The dye has low affinity for cellulose and good fastness to washing. The unfixed dye is removed easily and shows good colour paste-stability on textile printing.

Page 1

(19) 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

⑩ 公開特許公報 (A)

昭57—198758

⑤ Int. Cl.³C 09 B 62/517

識別記号

庁内整理番号 6859-4H ④公開 昭和57年(1982)12月6日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 8 頁)

郊水溶性フタロシアニン染料

②特 願 昭56-83886

②出 願 昭56(1981)6月2日

@発 明 者 山村重夫

与野市上落合1090

70発 明 者 宮本正勝

大宮市北袋町2-336

⑫発 明 者 小島正好

与野市与野569

⑫発 明 者 山田泰司

所沢市山口1618-139-1-30

1

⑪出 願 人 日本化薬株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目2

番1号

個代 理 人 弁理士 竹田和彦

明 細 甚

- 発明の名称
 水溶性フタロシアニン染料
- 2. 特許請求の範囲
 - 1. 遊離酸の形で式

$$Pe \leftarrow (SO_{2}M)_{0} \\ (SO_{2}MH-B)-C \\ (SO_{2}NH-B)-C \\ C_{1} \\ N \\ C_{2} \\ N \\ N$$

$$Y$$

$$(I)$$

「式中 Pc は金属不含又は金属含有フタロシアニン残塞を表わし、A は-OH,又は-N $\begin{pmatrix} R_1 \\ R_2 \end{pmatrix}$ (ここで R_1 , R_2 は H, CH_3 , C_2 H_5 又は C_2 H_4 OH

を示す)を、BはーCH2 CH2 NH-又は

(SO₃H)m R₈, R₄は H, CH₃, C₂H₈, OCH₃, 又は COOHを示 す)を表わし、Xは β - スルファートエチル、 β - チオスルファートエチル、 β - ホスファ - トエチル、 β - クロルエチル又はビニル基 を、 Y は H, CI 又は SO₃ Hを表わす。 m は 0, 1 又は 2 を表わし a は 0 から 3 の整数又は分数 b は 0 から 2 の整数又は分数。 c は 1 から 4 の整数又は分数を示し、 a, b, c の総数は 4 を越えない。

式(J)の染料のSO₃H又はSO₂(A)の各々は、フ タロンアニン中の同一でないベンゼン環に3一、 又は4一の位置で結合している。〕で表わされ る水溶性フタロシアニン染料。

発明の詳細な説明

本発明は遊離酸の形で式

$$P_{c} = \begin{pmatrix} (80_{2}H)_{a} & & & & & \\ (80_{2}M)_{b} & & & & & \\ (80_{2}NH-(B)-C^{N}C-NH-V)_{c} & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & &$$

「式中(I) において、Pcは金属不含、又は金属含有フタロシアニン残基を扱わし、Aは一OH。 又は $-N < R_2$ (ことで R_1 , R_2 は、H, CH_3 , C_2H_6 又は C_2H_4 OHを示す)を、B は $-CH_2$ CH_2 NH - 又は R_1 R_2 R_3 R_4 N (ここでR は、H, CH_3 又は C_2 H_6 を示し、 $(SO_3H)m$

R1, R2 は II, CIIa, C2 Ha, OCIIa, ハロゲン又は
COOII を示す)を表わし、Xは、βースルファ
ートエチル、βーチオスルファートエチル、β
ーホスファートエチル、βークロルエチル又は
ビニル基を表わし、Yは H, CI 又は SO2 H を表
わす。 mは 0, 1, 又は 2 を表わし、 a は 0 から 3
の整数又は分数、 b は 0 から 2 の整数又は分数。
c は 1 から 4 の整数又は分数を示し、 a, b, c
の総数は 4 を越えない。

式(I)の染料の一SO₂H 又は一SO₂W の各々は、フタロシアニンの同一でないペンゼン環に 3 一又は 4 一の位置で結合している。] で表わされる水溶性フタロシアニン染料に関する。

本発明の染料は遊離酸の形で又はその塩の形で、存在し、特にアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩、特にナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩が好ましい。特公昭38-8836号公報には塩化シアヌル基を反応基としてもつフタロシアニン染料が記載されており、これ等

で表わされる化合物、及び式

(式中X,Yは前記と同じ意味を有する。) で表わされる化合物及び 1, 3,5 ートリクロルト リアジンを任意の順序で縮合させる方法により 製造することが出来る。上記の方法において、 式(2)で表わされる化合物と1,3,5ートリクロル トリアジンの縮合反応、又は式·(3)で表わされる 化合物と1,3,5ートリクロルトリアジンの反応 は水中、有機溶媒を含む水性媒体もしくは有機 溶媒中0~20℃、pH値4~6で行なわせると とが出来る。また式(2)で表わされる化合物と 1,3,5 ートリクロルトリアシンの縮合生成物と 式(3)で表わされる化合物の縮合又は式(3)で表わ される化合物と 1, 3,5:-トリクロルトリアジン の縮合生成物と式(2)で、表わされる化合物との 縮合は水中、有機溶媒を含む水性媒体又は有機 溶媒中20℃~50℃、 pH値4~6 で行なわせ ることが出来る。

式([])で示される水溶性フタロシアニン染料は 反応染料の一般的な合成法で得られるが有利に 製造する方法は次の方法である。すなわち

(式中 A, B, a, b, c は前記と同じ意味を有する。)

又式

$$Pc \left\langle \begin{array}{c} (SO_1 H) p \\ (SO_2 CI) q \end{array} \right. \tag{4}$$

(式中 Pc は前配と同じ意味 を有し、 P は 0 か ち 3 の 整数又は分数であり、 q は 1 から 4 の整数又は分数である。 この場合 (p+q)の合計は最高 4 までの整数又は分数である。) で表わされるフタロシアニンスルホン酸クロリドを

$$H_* N - (B) - C - N - NH - (5)$$

(式中B.X.Y は前記と同じ意味を有する。) で表わされるアミン単独と、あるいは式(5)のア ミンと同時に又は任意の順序で

式
$$NH\binom{R_i}{r}$$
 (6)

(式中 R1, R2は前記と同じ意味を有する。)で表わされるアミン又はアンモニアもしくは、アンモニウム塩といっしょに水中、有機溶媒を含む水性媒体もしくは有機溶媒中約4~約6の

pH値で-10℃~100℃の温度で酸結合剤の存在下に反応させて得ることが出来る。

次に式(3)で表わされる化合物としては次のも のがある。

次に式(2)で表わされる化合物としては、例えば 次のものがある。

次に式(5)で表わされる化合物としては例えば次のものがある。

尚、式(5)で表わされる化合物は各種アミンと
1、3、5 ートリクロルトリアジンを任意の順序で、
酸結合剤の存在下で縮合することで得られる。

次に式(6)で表わされる化合物としては例えば

次の様なものである。

ウム、オルソ又はメタ珪酸ナトリウム、炭酸ナ トリウム、水酸化ナトリウムなどである。

本発明方法を捺染処理に適用する場合は通常 アルギン酸ナトリウム又はエマルジョン糊など を元棚としてれて染料、酸結合剤及び尿素など を加えた色糊を繊維に印捺し、次いで必要に応 じ中間乾燥を行なった後蒸熱又は乾熱処理する か又はそのまま常温又は加熱下に放置して染料 を固着させる。必要に応じて予め酸結合剤溶液 を含有させた繊維に中性の色糊を印捺した後に 放置又は蒸熱又は乾熱処理を行なってもよく。 又中性の色糊を印捺した繊維を、無機塩と酸結 合剤を含む溶液を用いて処理し放置又は蒸熱又 は乾熱処理を行なり事も出来る。更に本発明方 法をパッチ式浸染の様な比較的浴比の大きな染 色処理に適用する場合には、染浴を通常無機塩 例えば塩化ナトリウム又は硫酸ナトリウムと染 料によって仕立て、20~130℃加温下に、 10~60分間染色した後に酸結合剤を添加し 更に30~100℃加温下に20~60分間染 NH₂CH₃, NH₂C₂H₅, NH (CH₃)₂, NH₂CH₂CH₂OH NH (CH₃ CH₂CH₂OH

又金属含有フタロシアニンで好ましいものは、 例えば銅フタロシアニン又はニッケルフタロシ アニンである。

本発明による親規な水溶性フタロシアニン染料は、天然及び合成繊維、例えば羊毛、絹、ポリアミド、木綿、ビスコース、レーヨン、再成セルローズ繊維及び皮革を染色できるが特にセルローズ性繊維を染色するのに好適である。

本発明の染色方法に用いられるセルローズ機能としては木綿、麻、ビスコース人相、ビスコース人相、ビスコース人相、ビスコーススフ、ペンペルグ等のセルローズ繊維及びそれらの混紡、交織、交続品を挙げることが出来る。

本発明による染色はセルローズ系繊維に対して有利には常法の捺染又は浸染、パディング染法により広範囲に適用し得る。染色に際して使用される酸結合剤としては、例えば炭酸水素ナトリウム、メタ燐酸ナトリウム、燐酸三ナトリ

色を行なり。この場合に酸結合剤は最初から柴 浴中に加えてもよいし、又中性で染色後に酸結 合剤と無機塩を含む別浴を用いて染料の固着を 行なり事も出来る。又本発明方法を連続染色あ るいは半連続染色の様な比較的裕比の小さい染 色処理に適用する場合には、通常染浴を染料、 酸結合剤、浸透剤及び必要に応じて、尿素及び マイグレーション防止剤、例えばアルギン酸ソ ーダを加えて仕立て繊維をその染浴に短時間浸 遺後、絞ってそのまま室温又は加温下に放置す るか、あるいは短時間蒸熱又は乾熱処理する。 場合によっては予め観維を酸結合剤の溶液をも って浸漬した後中性染浴でパッドしてもよく又 中性染浴でパッドした繊維を、無機塩で混和さ せた酸結合剤の溶液を用いて処理し、放置又は 蒸熱又は乾熱処理してもよい。との様な捺染処 **浸染、パッディング染色により着色した線** 維を水洗し、必要に応じて界面活性剤を含む溶 液により熱浴ソーピンクを行なう。

本発明の水溶性フタロシアニン染料は新規で

あり、高固着率、高ピルドアップ性で高い色濃度の耐光堅牢度の良い緑青色の染色物が得られ

る。又、水、洗濯堅牢度及び塩素水堅牢度にすぐれ、捺染の場合白場汚染性が良好である。又スチーミング時間の変動による色相、濃度の変動も少なく、(スチーミング時間依存性が良好、

モノクロルトリアジン系の黄色染料とともに染色を行なうと染め足がある。良好な緑色の染色物が得られるという特徴もある。更に捺染糊、パッド浴の染料安定性がよい。更には、捺染、

連染の場合、蒸熱又は乾熱時間の変化による染色濃度の変動が少ない。又浸染の場合、比較的 低温から高温まで広い温度範囲にわたって染色

が出来る。

次に実施例について本発明を説明するが、本 発明はこれのみに限定されるものではない。実 施例中、部は重量部を表わす。

1000部を用い15分間ソーピングを施し、 水洗を行なった。捺染物を乾燥することにより 耐光堅牢度、湿潤堅牢度及び塩素水堅牢度にす ぐれた、しかもスチーミング時間依存性の良好 な高い固着率を有する鮮明な緑 青色の捺染物が られ白場汚染性も良好であった。

なお、上記の染料は以下のように製造した。 塩化シアヌル 3.8 部を水 4 0 部、氷 6 0 部、 1 0 多リポノックス N A 水溶液 0.5 部よりなる 溶液中に攪拌下、加え、懸濁液を調製した。 3 0 分間攪拌後、1 0 で以下に維持しながら 4.6 体積 多の濃度のアニリンー 2 ー 月 ー スルファートエチルスルフォンの硫酸溶液 1 2 2 部後 2 0 で以下で 1 0 多ソーダ灰水溶液を商下した。 以下で 2 0 で以下で 1 0 多ソーダ灰水溶液を商下した。 後反応液を 4 5 でまで昇温し同温度で 1 6.5 部の下記構造の化合物を一度に添加した。

CuPc(3) < (SO₂ H)。 SO₂ NHCH₂ CH₂ NH₂ そして混合物の pH値を 4 ~ 6 に維持しながら、 実施例.1.

で表わされる染料(極大吸収波 昼:6 2 6 mm) を用いて次表の様な色糊 1 0 0 0 部を調製する。

実施例10 スノーアル (アルギン (ナトリウ	ギンM	X 部 25部	遺 元 防 止 剤 (ポリミンLnew)	10部
尿	赤	100部	水	4.65部
重	. 🕇	20部	温温	390—X部

[Xは 1 0 , 3 0 , 及び 6 0 を表わし、また還元 防止剤はポリミン Lnew (日本化薬製)を使用。]

上記色棚で、シルケット木綿プロードに印捺 し60℃で10分間乾燥し100℃の飽和蒸気 中で蒸熱処理した後、水洗した。尚スチーミン グ時間は1分、2.5分、5分、10分、20分 と変えて行なった。次いで60℃の湯で5分間 洗浄後アニオン系界面活性剤2部を含む煮沸浴

2 4 時間反応した。縮合反応が終了した時温度を 2 5 ℃に調節し、得られた実施例 1 の式の染料を塩化ナトリウムで塩析した。得られた染料結晶を 5 別し、真空中で 4 0 ℃において乾燥した

次に、表1に記載の構造の染料を実施例1の 方法で捺染を行なうと同様な性質を持った捺染 物が得られた。

表 1

突施 例Na	築	料	色相
2	CuPe(3) (SO ₂ H) ₃	80-CH-CH-080	aH 銀育色
3	CuPe(3) (SO ₂ NH-) NH N	SONCHICHIOSON	.H 泰市色
4	CuPe(3) (SO ₂ H) ₂ SO ₂ NH (J NH)	SO-CH-CH-CH-OSO-	H 概律色

実施 例Na	杂 — — — — — — — — — — — — — — — — — — —	色相
5	CuPe(3) (SO ₃ H) ₃ Cl SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H SO ₃ H NH NH SO ₃ H	録育色
6	CoPe(3) SO ₂ HH) ₃ CH ₃ SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H SO ₃ H N N N Cl	最常色
7	CuPe(3)(SO ₂ H) ₃ SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ NH N N C1	級會色
8	CuPe(3) (SO ₃ H) ₃ SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H COOH N NH CO	母育色
9	CuPc(3) SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ NH NH NH C ₁	緑青色
10	CuPc(3)(SO ₂ H) ₃ SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ NH NH SO ₃ H	緑育色

		,	100100 (0)
突施 例Na	杂	料	色相
11	Curc (3) (SO ₃ H) ₃ SO ₃ H SO ₃ H N Ci	N J-MH-QQ SO*CH*CH*O	SO ₃ H 最有色
1 2	CuPe(3) (SO ₂ H) ₂ SO ₂ HH N - N - N SO ₂ H CH ₃ N		SO₃H 森肯色
13	CuPc(3) (80 ₃ H) ₃ 80 ₂ NH Br NH N	SO2CH2CH2S	SO ₃ H

突发	1	1	の ダ	料	х	部,	尿 #	50(X=10の場合) 100(X=30 ~)部 150(X=60 ~)
ア・ナ	ルト	¥ y	ンク	献人	1	部	炭酸ナトリウム	20部
# :	元	助	止	割	2	部	*	917(X=10の場合) 847(X=30 ~)部 767(X=60 ~)

【Xは10,30、及び60を表わし遺元防止剤はポリミン Lnew(日本化薬製)を使用。】この浴に無シルケット綿ブロードをパッドし、マングルで絞り率60%に絞り、100℃で2分間乾燥後150℃で3分間乾熱処理を行なう。次いで水洗後、アニオン系活性剤2部を含む水溶液1000部を用い、95~100℃で10分間ソーピングを行ない水洗一乾燥することにより、高いピルドアップ性を有し耐光堅牢度、20換色物が得られる。

実施例15.

で表わされる染料(極大吸収放長: 6 2 9 m μ) を用いて次表の様な色糊 1 0 0 0 部を調製する。

実施例15の染料			
5 %アルギン酸 ナトリウム	500部	還元防止剤	10部
泉 寮	100部	水	3 7 0 — X 部

じ X は 1 0 , 3 0 , 及び 6 0 を 表わしまた 還元防

止剤はポリミン Lnew (日本化薬製)を使用。 引上配色物でスラモスリンに印捺し60℃後水洗気中で蒸熱処理した後水洗り、10分、20分と変えて行なった。 次ののの分のででは、10分、20分と変えて行為では、10分、20分と変えてが、10分、20分と変を含む水液には耐光を変化を含む水洗したのでで、20分を発生を変化するが、20分のでは

なお上配の染料は以下の様に製造した。 塩化シアヌル 3.8 部を水 4.0 部、氷 6.0 部、 1.0 多リポノックス水溶液 0.5 部よりなる水溶 液中に攪拌下、加え、懸濁液を調製した。 3.0 分間攪拌後、10℃以下に維持しながら4.6体 積 るの 濃度のアニリンー 2 一 β ースルファート エチルスルフォンの硫酸溶液122部を当該懸 濁液中に1時間かけて注加した。その後20℃ 以下で10多ソーダ灰水溶液を滴下して pH値を 4~6 に維持しながら22時間反応した。後、 20 ℃以下で、濃塩酸により pH値を6以下に維 持しながら20 名エチレンジアミン水溶液 6.0 部を1時間以上かけて滴下した。その後室温で pH値を10 名ソーダ灰水溶液で4~6 に維持し ながら18時間反応した。生成した懸濁液中に 匐フタロシアニン(3)ーテトラスルホン酸クロリ ド19.7部を湿式ベーストの形で、更に無水塩 化アンモニウム 0.5 部を導入した。30 分間室 忍で機律の後30℃の温度で、10%ソーダ灰 水溶液により pH値を4~6 に維持しながら24 時間反応した。そして得られた実施例15の式 の染料を塩化ナトリウムで塩析した。得られた 染料結晶をろ別し真空中で40℃において乾燥 した。表2に記載の構造の染料を実施例15の

方法で捺染	を行な	9 2	と同様	な性質	を持っ	った捺染
物が得られ	る。					

	表 2		
突施 例No.	杂 科	ė	相
16	CuPo(3) (SO ₂ NH ₂) _{0.5} 8O ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H 8O ₂ NH NH NH SO ₂ NH SO ₂ NH C1	# 1	re
17	CuPe(3) (80 ₃ H) ₂ 80 ₃ H 80 ₂ CH ₂ CH ₂ OPO ₃ H 80 ₂ NH NH NH NH	æ 1	re
18	CuPe(3) (SO ₂ H) ₂ SO ₂ CH=CH ₂ SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ NH-NH-NH-NH-CH ₂	# 1	re
19	N1Pc(3) (SO ₂ H) ₂ SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ NH N NH SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₂ H	育師	: の 色
	1		

突施	杂 料	色相
20	N1 Pe(3) (SO ₃ H) _{3.5} SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H SO ₃ MHCH ₃ CH ₂ NH NH C1	青鉄の 色
21	CuPc(3) (SO ₃ H) ₂ SO ₂ NH- NH- NH- SO ₂ CH ₂ CH ₂ OPO ₂ H	森育色
22	CuPe(3) (SO ₃ H) ₂ 80 ₂ NHC ₂ H ₅ 80 ₂ NH NH NH NH SO ₂ H NH CI	森育色
2 3	CuPe(3) (SO ₂ H) ₂ SO ₂ H SO ₂ CH ₂ CH ₂ Cl SO ₂ NH ₂ SO ₃ H NH NH	銀育色
24	CuPc(3) SO ₂ NH SO ₂ NH SO ₂ NH N N N C1	森宁色

実施例 2 5.

で表わされる染料(極大吸収波長:627mμ)60部、5%アルギン酸ナトリウム500部、尿素100部、遠元防止剤10部、水330部より放る色糊1000部を調製し、木綿サテンに印象し、水綿サテンにの製造、フィキサーR.C.(米山薬品工業製)を含む浴にパッドし、マングルにて絞りているのがで実施例15と同様に水洗ーツーを受けるとにより高い固着率をにより高いで実施例15と同様に水洗ーツーでが、一水洗一乾燥することにより高い配素水堅牢度についた。日場汚染性の良好な緑青色の捺染物が得られる。

実施例26.

実施例25の染料3部、塩化ナトリウム50部、 水1000部を用いて染浴を仕立てこの染浴に

特別257-198758(8)

い、95~100℃で10分間ソービングを行ない水洗一乾燥することにより高い固着率を有し、耐光堅牢度、湿潤堅牢度及び塩素水堅牢度に優れた緑青色の染色物が得られる。

特許出願人 日本化業株式会社

5 0 部の木綿メリヤスを浸渍り、8 0 ℃で3 0 分間処理した後、燐酸三ナトリウム1 5 部を添加し引き続いて6 0 分間同温度で染色を行なり。

大いで水洗後アニオン系活性剤2部を含む水溶液1000部を用い95~100でで、10分間ソーピングを行ない水洗、乾燥することにより、高い固着率を有し耐光堅牢度、湿潤堅牢度及び塩素水堅牢度のすぐれが緑青色の染色物が得られる。又実施例1.2.3.4.5.6.7.8.9.10,11,12,13,15.16 に記載の構造の染料を実施例26の方法で染色すると、同様な性質をもった染色物が得られた。

寒施例27.

実施例25の染料30部、水970部より成る パッド浴1000部で木綿ギャバジンをパッドし 絞り率60%に絞り乾燥を行なう。引き続いて炭 酸ナトリウム20部、無水硫酸ナトリウム80部、 水1000部を用いて仕立てた染浴にて80℃で 60分間ジッカー染色を行なう。次いで水洗後ア ニオン系活性剤2部を含む水溶液1000部を用